


INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

REC'D 28 MAY 2004

WIPO

PCT

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

REC'D 28 MAY 2004

WIPO

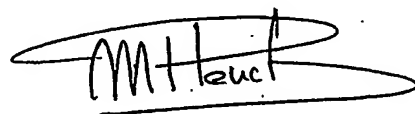
PCT

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 30 DEC. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**BEST AVAILABLE COPY**

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 03  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

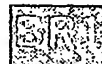
# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DD 540 © N / 210502

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>69 INPI LYON</b> LIEU <b>0304543</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>17 AVR. 2003</b> PAR L'INPI		<b>Réserve à l'INPI</b> <b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Anne-Claire HONORE KODAK INDUSTRIE Département Brevets CRT - Zone Industrielle 71102 CHALON-SUR-SAONE Cédex	
Vos références pour ce dossier (facultatif) 86289			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2</b> NATURE DE LA DEMANDE		Choisissez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		N°	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
<b>3</b> TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)  PROCEDE POUR AMELIORER LA STABILITE A L'OZONE D'UN MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE			
<b>4</b> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5</b> DEMANDEUR (cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		EASTMAN KODAK COMPANY	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	343 State Street	
	Code postal et ville	14650-2201 ROCHESTER N.Y.	
	Pays	Etats-Unis d'Amérique	
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2



REMISE DES PIÈCES DATE <b>10 AVRIL 2005</b> LIEU <b>69 INPI LYON</b>		Réservé à l'INPI <b>0304848</b>	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI			
<b>6 MANDATAIRE</b>		DB 540 W / 210502	
Nom	HONORE		
Prénom	Anne-Claire		
Cabinet ou Société	KODAK INDUSTRIE		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	PG 9121		
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle	
	Code postal et ville	17 11 10 12 CHALON-SUR-SAONE Cédex	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)	03 85 99 71 43		
N° de télécopie (facultatif)	03 85 99 10 11		
Adresse électronique (facultatif)			
<b>7 INVENTEUR(S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (il convient d'indiquer la division ou la transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Réquise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG [ ] [ ] [ ] [ ] [ ]	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Anne-Claire HONORE - Mandataire		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

# PROCEDE POUR AMELIORER LA STABILITE A L'OZONE D'UN MATERIAU DESTINE A LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE

La présente invention concerne un procédé pour améliorer la  
5 stabilité à l'ozone d'un matériau destiné à la formation d'images par impression par  
jet d'encre.

La photographie numérique est en plein essor depuis quelques  
années, le grand public disposant désormais d'appareils photographiques  
numériques performants et au coût raisonnable. On recherche donc à pouvoir  
10 réaliser des tirages photographiques à partir d'un simple ordinateur et de son  
imprimante, avec la meilleure qualité possible.

De nombreuses imprimantes, en particulier celles liées à la  
bureautique personnelle, utilisent la technique d'impression par jet d'encre. Il  
existe deux grandes familles de techniques d'impression par jet d'encre : le jet  
15 continu et la goutte à la demande.

Le jet continu est le système le plus simple. On force l'encre sous  
pression ( $3 \cdot 10^5$  Pa) à passer à travers une ou plusieurs buses de sorte que l'encre se  
transforme en un flux de gouttelettes. Afin d'obtenir des tailles et des espaces entre  
gouttes les plus réguliers possibles, on envoie des impulsions de pression  
20 régulières au moyen par exemple d'un cristal piézo-électrique en contact avec  
l'encre alimenté en courant alternatif haute fréquence (jusqu'à 1 MHz). Pour que  
l'on puisse imprimer un message à l'aide d'une buse unique, il faut que chaque  
goutte soit contrôlée et dirigée individuellement. Pour cela, on utilise  
l'électrostatique : on place une électrode autour du jet d'encre à l'endroit où les  
25 gouttes se forment. Le jet se charge par induction et chaque goutte porte désormais  
une charge dont la valeur dépend de la tension appliquée. Les gouttes passent  
ensuite entre deux plaques déflectrices chargées de signe opposé et suivent alors  
une direction donnée, l'amplitude du mouvement étant proportionnelle à la charge  
portée par chacune d'entre elles. Pour empêcher les autres gouttes d'atteindre le  
30 papier, on les laisse non chargées : ainsi, au lieu de se diriger vers le support elles

continuent leur chemin sans être déviées et vont directement dans un réceptacle. L'encre est alors filtrée et peut être réutilisée.

L'autre catégorie d'imprimante à jet d'encre est la goutte à la demande ("drop-on-demand DOD"). Elle constitue la base des imprimantes-jet d'encre utilisées en bureautique. Avec cette méthode, la pression dans le bac à encre n'est pas maintenue constante mais est appliquée quand un caractère doit être formé. Dans un système largement répandu on trouve une rangée de 12 buses ouvertes, chacune d'entre elles étant activée par un cristal piézo-électrique. On donne à l'encre contenue dans la tête une impulsion : l'élément piézo est contracté par une tension électrique, qui provoque une diminution de volume, entraînant l'expulsion de la goutte par la buse. Quand l'élément reprend sa forme initiale, il pompe dans le réservoir l'encre nécessaire pour de nouvelles impressions. La rangée de buses est ainsi utilisée pour générer une matrice colonne, de sorte qu'aucune déflexion de goutte n'est nécessaire. Une variation de ce système consiste à remplacer les cristaux piézo-électriques par de petits éléments chauffants derrière chaque buse. Les gouttes sont éjectées à la suite de la formation de bulles de vapeur de solvant. L'augmentation de volume permet l'expulsion de la goutte. Enfin, il existe un système de jet d'encre à impulsion dans lequel l'encre est solide à température ambiante. La tête d'impression doit donc être chauffée pour que l'encre se liquéfie et puisse imprimer. Ceci permet un séchage rapide sur une gamme plus large de produits que les systèmes conventionnels.

Il existe à l'heure actuelle de nouvelles imprimantes "jet d'encre" capables de produire des images photographiques d'excellente qualité. Toutefois, elles ne peuvent pas fournir de bonnes épreuves si on utilise un papier d'impression de qualité médiocre. Le choix du papier d'impression est primordial pour la qualité d'image obtenue. Le papier d'impression doit réunir les propriétés suivantes: une image imprimée de grande qualité, un séchage rapide lors de l'impression, un aspect lisse et brillant, une bonne tenue des couleurs de l'image dans le temps qui se traduit notamment par une bonne stabilité à l'ozone présent dans l'atmosphère des colorants utilisés dans l'encre.

Le papier d'impression est d'une manière générale constitué d'un support revêtu d'une ou plusieurs couches en fonction des propriétés recherchées. Deux technologies principales ont été développées. D'une part, il existe un papier d'impression non poreux, constitué généralement de couches de polymères, tels que la gélatine. Ce papier permet d'obtenir des images brillantes et stables à l'ozone car, une fois la couche de polymère sèche, la perméabilité à l'ozone est faible. Cependant, ces papiers, n'étant pas poreux, doivent gonfler pour absorber l'encre. Ce gonflement ralentit l'absorption de l'encre de sorte que l'encre peut facilement baver juste après l'impression.

Un autre papier a été développé pour obtenir un papier à séchage rapide afin d'augmenter les cadences d'impression. Il s'agit d'un papier comprenant une couche réceptrice d'encre poreuse comprenant des particules colloïdales utilisées comme agent receveur et un liant polymère. Ce papier poreux absorbe l'encre rapidement grâce aux pores qui existent entre les particules.

Le but de l'agent receveur est de fixer les colorants dans le papier d'impression. Les receveurs inorganiques les plus connus sont la silice colloïdale ou encore la boehmite. Par exemple, les demandes de brevet européen EP-A-976 571 et EP-A-1 162 076 décrivent des matériaux pour l'impression par jet d'encre dans lesquels la couche réceptrice d'encre contient comme receveurs inorganiques du Ludox™ CL (silice colloïdale) commercialisé par Grace Corporation ou du Dispal™ (boehmite colloïdale) commercialisé par Sasol. Cependant, les papiers d'impression comportant une couche réceptrice d'encre poreuse peuvent présenter une mauvaise stabilité à l'ozone au cours du temps qui se manifeste par une perte de densité des couleurs. Ceci est dû notamment au fait que les particules colloïdales sont facilement accessibles à l'ozone et la surface de ces particules catalyserait la dégradation par l'ozone des colorants présents dans l'encre.

Pour répondre aux nouveaux besoins du marché en terme de vitesse d'impression et de stabilité des couleurs à l'ozone, il est nécessaire de proposer un procédé permettant d'améliorer la stabilité à l'ozone d'un matériau destiné à l'impression par jet d'encre.

Dans ce but, la présente invention concerne l'utilisation d'au moins un polystyrène sulfonique ou d'un de ses sels sulfonate dans un matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre, ledit matériau comprenant un support et au moins une couche réceptrice d'encre comprenant au moins un liant

5 hydrosoluble et des charges inorganiques, pour améliorer la stabilité à l'ozone dudit matériau.

De préférence, on utilise le polystyrène sulfonique sous forme de sel choisi parmi le groupe comprenant le polystyrène sulfonate de sodium, le polystyrène sulfonate de lithium, le polystyrène sulfonate d'ammonium, et le polystyrène sulfonate de

10 potassium.

L'utilisation du polystyrène sulfonique ou sulfonate permet d'améliorer la stabilité à l'ozone d'un matériau poreux pour l'impression par jet d'encre tout en obtenant un matériau présentant au minimum la même vitesse de séchage instantanée de l'encre.

15 D'autres caractéristiques apparaîtront à la lecture de la description qui suit, faite en référence aux dessins dans lesquels :

les figures 1, 2, 4 à 8, et 10 à 14 représentent le pourcentage de perte de densité des couleurs pour différents matériaux exposés à l'ozone, et

les figures 3 et 9 représentent le pourcentage d'encre sèche

20 instantanément pour différents matériaux.

Un matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre comprend tout d'abord un support. Ce support est choisi en fonction de l'utilisation souhaitée. Il peut être un film thermoplastique transparent ou opaque, en particulier un film à base de polyester tel que le polyéthylène téréphtalate; 25 dérivés de cellulose, tels que ester de cellulose, triacétate de cellulose, diacétate de cellulose; polyacrylates; polyimides; polyamides; polycarbonates; polystyrènes; polyoléfines; polysulfones; polyétherimides; polymères vinyliques tels que le polychlorure de vinyle; et leurs mélanges. Le support utilisé dans l'invention peut également être en papier, dont les deux faces peuvent être éventuellement 30 recouvertes d'une couche de polyéthylène. Lorsque le support constitué de pâte de papier est enduit sur ses deux faces de polyéthylène, il est appelé Resin Coated

Paper (RC Paper) et est commercialisé sous différentes marques. Ce type de support est particulièrement préféré pour constituer un matériau destiné à l'impression à jet d'encre. La face du support qui est utilisée peut être revêtue d'une très fine couche de gélatine ou d'une autre composition afin d'assurer l'adhésion de la première couche sur le support. Pour améliorer l'adhérence de la couche réceptrice d'encre sur le support, la surface du support peut également avoir été soumise à un traitement préliminaire par décharge Corona avant d'appliquer la couche réceptrice d'encre.

Un matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre comprend ensuite au moins une couche réceptrice d'encre comprenant au moins un liant hydrosoluble. Ledit liant hydrosoluble peut être un polymère hydrophile tel que le polyvinyl alcool, le poly(vinyl pyrrolidone), la gélatine, les éthers de cellulose, les poly(oxazolines), poly(vinylacétamides), poly(acétate de vinyl/vinyl alcool) partiellement hydrolysés, poly(acide acrylique), poly(acrylamide), les polyesters et polystyrènes sulfonés ou phosphatés, la caséine, zéine, albumine, chitine, dextrane, pectine, dérivés du collagène, agar-agar, guar, carraghenane, tragacanth, xanthane et autres. De préférence, on utilise de la gélatine ou le polyvinyl alcool. La gélatine est celle utilisée traditionnellement dans le domaine photographique. Une telle gélatine est décrite dans Research Disclosure Septembre 1994, n°36544, part IIA. *Research Disclosure* est une publication de Kenneth Mason Publications Ltd., Dudley House, 12 North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ Grande-Bretagne. La gélatine peut être obtenue chez SKW et le polyvinyl alcool chez Nippon Gohsei, ou chez Air Product sous le nom de Airvol® 130.

La couche réceptrice d'encre comprend également, comme agent receveur, des charges inorganiques. Dans un mode de réalisation, lesdites charges inorganiques sont à base d'oxyde métallique ou d'hydroxyde métallique. De préférence, les charges inorganiques sont à base d'alumine, de silice, de titane, de zirconium, ou de leurs mélanges. D'une manière préférée, les charges inorganiques sont choisies parmi le groupe comprenant les boehmites, les aluminas calcinées, les silices colloïdales, les silices calcinées, les silicates de calcium, les silicates de



magnésium, les zéolites, le kaolin, la bentonite, le dioxyde de silicium, et le dioxyde de titane. Selon un autre mode de réalisation, les charges inorganiques sont à base de carbonates de calcium, ou de carbonates de baryum.

Les quantités de charges inorganiques et de liant hydrosoluble sont  
5 celles utilisées généralement dans les matériaux pour impression jet d'encre poreux.

Il est connu de l'homme du métier que de telles charges  
inorganiques, utilisées seules en tant qu'agent receveur dans les couches  
réceptrices d'encre, ne permettent pas d'obtenir la stabilité à l'ozone de l'image  
10 recherchée pour les matériaux destinés à l'impression par jet d'encre.

Aussi, selon la présente invention, l'utilisation d'au moins un  
polystyrène sulfonique ou d'un sel polystyrène sulfonate permet d'améliorer cette  
stabilité à l'ozone des colorants constituant l'image.

De tels polystyrènes sulfoniques ou sulfonates sont des polymères  
15 commercialisés par exemple par Alco Chemical™ sous la marque VERSA-TL®,  
et peuvent présenter un poids moléculaire compris entre 15 000 et 1 000 000.

Lorsque l'on utilise le polystyrène sulfonate, il peut être choisi  
parmi le groupe comprenant le polystyrène sulfonate de sodium, de lithium,  
d'ammonium ou de potassium.

20 La quantité de polystyrène sulfonique ou sulfonate (à l'état sec) est  
comprise entre 0,1% et 10% en poids par rapport au poids total de la couche  
réceptrice humide. D'une manière préférée, la quantité de polystyrène sulfonique  
ou sulfonate (à l'état sec) est comprise entre 0,25% et 8% en poids par rapport au  
poids total de la couche réceptrice humide. D'une manière encore plus préférée, la  
25 quantité de polystyrène sulfonique ou sulfonate (à l'état sec) est comprise entre 1%  
et 3% en poids par rapport au poids total de la couche réceptrice humide.

Le polystyrène sulfonique ou sulfonate est ajouté à la composition  
de couchage destinée à être enduite sur le support pour constituer la couche  
réceptrice d'encre du matériau décrit ci-dessus. Pour réaliser cette composition, de  
30 préférence, le polystyrène sulfonique ou sulfonate sous la forme d'une solution  
aqueuse et les charges inorganiques sont tout d'abord mélangés ensemble puis on

ajoute le liant hydrosoluble. La composition se présente alors sous la forme d'une solution aqueuse ou d'une dispersion contenant tous les composants nécessaires.

La composition peut être couchée sur le support selon n'importe quel procédé d'enduction approprié, tel que l'enduction à lame, au couteau, ou au rideau. La composition est appliquée avec une épaisseur comprise  
5 approximativement entre 100 et 200  $\mu\text{m}$  à l'état humide. La couche réceptrice d'encre présente une épaisseur comprise généralement entre 5  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$  à l'état sec. La composition formant la couche réceptrice d'encre peut être appliquée sur les deux faces du support. Il est également possible de prévoir au dos du support  
10 revêtu de la couche réceptrice d'encre, une couche antistatique ou anti enroulement.

Le matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre peut comprendre, en plus de la couche réceptrice d'encre décrite ci-dessus, d'autres couches ayant une autre fonction, disposées au-dessus ou au-dessous de  
15 ladite couche réceptrice d'encre. La couche réceptrice d'encre ainsi que les autres couches peuvent comprendre tous les autres additifs connus de l'homme du métier pour améliorer les propriétés de l'image obtenue, tels que des agents tensioactifs, des absorbeurs de rayons UV, des azurants optiques, des antioxydants, des plastifiants, etc...

20 L'utilisation de polystyrène sulfonique ou sulfonate dans un matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre comprenant une couche réceptrice d'encre comprenant des charges inorganiques permet d'améliorer la stabilité à l'ozone des colorants présents dans l'encre, sans dégrader les propriétés de séchage du matériau. Cette invention peut être utilisée  
25 pour tout type d'imprimante à jet d'encre ainsi que pour toutes les encres développées pour cette technologie.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

**1) Préparation des compositions destinées à être couchées sur un support pour constituer une couche réceptrice d'encre**

On utilise comme liant hydrosoluble de l'alcool polyvinylique (Gohsenol™ GH23 commercialisé par Nippon-Gohsei) dilué à 9% dans de l'eau osmosée.

On utilise le polystyrène sous forme de deux sels sulfonate tels que définis dans le tableau I ci-dessous et commercialisés par Alco Chemical™ :

**Tableau I**

Polystyrène sulfonate	Sel	Forme	Poids moléculaire
Versa TL® 502	Sel de sodium	solide	1 000 000
Versa TL® 73	Sel de lithium	Solution à 30% dans l'eau	70 000

Les charges inorganiques utilisées sont définies dans le tableau II ci-dessous:

**Tableau II**

Charge inorganique	Marque	Charge	Fournisseur
Alumine calcinée (dispersion à 40%)	CAB-O-SPERSE® PG003	Positive	Cabot Corporation
Silice colloïdale (dispersion à 40%)	Ondeo Nalco®2329	Négative	Ondeo Nalco Corporation
Silice colloïdale (dispersion à 30%)	Ludox™ PGE	Négative	Grace Corporation

Toutes les compositions sont obtenues en mélangeant:

- 0 g à 5 g de polystyrène sulfonate sec (voir tableau III ci-après)
- 13,5 g de charges inorganiques sèches
- 18,1 g d'alcool polyvinylique dans une solution aqueuse à 9%
- Eau pour 100g

On réalise tout d'abord le mélange du polystyrène sulfonate en solution aqueuse et des charges inorganiques dans un flacon en verre comprenant des billes de verre de 10 mm de diamètre. Le mélange est agité pendant 3 heures

par un agitateur rouleux. Puis on ajoute l'alcool polyvinylique et on agite pendant 18 heures par un agitateur rouleux. Avant d'être couché, le mélange obtenu est placé dans une cuve thermostatée à 50°C de manière à abaisser la viscosité dudit mélange.

5     **2) Préparation des matériaux destinés à la formation d'images par impression par jet d'encre**

Pour cela, on place sur un enducteur un support du type Resin Coated Paper enduit au préalable d'une très mince couche de gélatine et maintenu sur l'enducteur par dépression. On enduit ce support d'une composition telle que

10     préparée selon le paragraphe 1 au moyen d'un filmographe pour obtenir une épaisseur humide de 200  $\mu\text{m}$ . Puis, on laisse sécher à l'air ambiant (21°C).

Les matériaux obtenus correspondent aux exemples indiqués dans le tableau III ci-dessous en précisant le polystyrène sulfonate et la quantité utilisés dans la couche réceptrice d'encre, ainsi que la charge inorganique utilisée:

Tableau III

Matériau	Charge inorganique ajoutée dans la couche réceptrice d'encre	Polystyrène sulfonate (PSS)	% en poids de PSS sec dans le mélange
Ex 1 (comp.)	Silice colloïdale Ludox™ PGE	Versa TL® 502	0
Ex 2 (inv.)	Silice colloïdale Ludox™ PGE	Versa TL® 502	0,25
Ex 3 (inv.)	Silice colloïdale Ludox™ PGE	Versa TL® 502	1,25
Ex 4 (inv.)	Silice colloïdale Ludox™ PGE	Versa TL® 502	2,5
Ex 5 (inv.)	Silice colloïdale Ludox™ PGE	Versa TL® 502	5
Ex 6 (comp.)	Silice colloïdale Ludox™ PGE	Versa TL® 73	0
Ex 7 (inv.)	Silice colloïdale Ludox™ PGE	Versa TL® 73	0,25
Ex 8 (inv.)	Silice colloïdale Ludox™ PGE	Versa TL® 73	1,25
Ex 9 (inv.)	Silice colloïdale Ludox™ PGE	Versa TL® 73	2,5
Ex 10 (inv.)	Silice colloïdale Ludox™ PGE	Versa TL® 73	5
Ex 11 (comp.)	Silice colloïdale Nalco®2329	Versa TL® 502	0
Ex 12 (inv.)	Silice colloïdale Nalco®2329	Versa TL® 502	0,25
Ex 13 (inv.)	Silice colloïdale Nalco®2329	Versa TL® 502	0,5
Ex 14 (inv.)	Silice colloïdale Nalco®2329	Versa TL® 502	1
Ex 15 (inv.)	Silice colloïdale Nalco®2329	Versa TL® 502	3
Ex 16 (comp.)	Silice colloïdale Nalco®2329	Versa TL® 73	0
Ex 17 (inv.)	Silice colloïdale Nalco®2329	Versa TL® 73	0,25
Ex 18 (inv.)	Silice colloïdale Nalco®2329	Versa TL® 73	0,5
Ex 19 (inv.)	Silice colloïdale Nalco®2329	Versa TL® 73	1
Ex 20 (inv.)	Silice colloïdale Nalco®2329	Versa TL® 73	3
Ex 21 (comp.)	Alumine calcinée CAB-O-SPERSE® PG003	Versa TL® 502	0
Ex 22 (inv.)	Alumine calcinée CAB-O-SPERSE® PG003	Versa TL® 502	0,25
Ex 23 (inv.)	Alumine calcinée CAB-O-SPERSE® PG003	Versa TL® 502	0,5
Ex 24 (inv.)	Alumine calcinée CAB-O-SPERSE® PG003	Versa TL® 502	1
Ex 25 (comp.)	Alumine calcinée CAB-O-SPERSE® PG003	Versa TL® 73	0
Ex 26 (inv.)	Alumine calcinée CAB-O-SPERSE® PG003	Versa TL® 73	0,25
Ex 27 (inv.)	Alumine calcinée CAB-O-SPERSE® PG003	Versa TL® 73	0,5
Ex 28 (inv.)	Alumine calcinée CAB-O-SPERSE® PG003	Versa TL® 73	1
Ex 29 (inv.)	Alumine calcinée CAB-O-SPERSE® PG003	Versa TL® 73	3

### 3) Evaluation de stabilité à l'ozone de l'image au cours du temps

Pour évaluer la stabilité à l'ozone au cours du temps, on réalise pour chaque matériau obtenu un test d'altération des couleurs par exposition à l'ozone.

Pour cela, on imprime, sur chaque matériau, des mires composées de quatre

- 5 couleurs, cyan, magenta, jaune et noir, en utilisant une imprimante KODAK® PPM 200 et l'encre associée et/ou une imprimante Epson® 670 ou Epson® 890 et les encres associées, afin de tester également les différents colorants présents dans les encres. Les mires sont analysées au moyen d'un densitomètre Gretag Macbeth Spectrolino qui mesure l'intensité des différentes couleurs. Puis les matériaux sont
- 10 placés au noir dans une pièce à atmosphère contrôlée en ozone (60 ppb) pendant plusieurs semaines. Chaque semaine, on suit à l'aide du densitomètre l'éventuelle dégradation de la densité des couleurs.

### 4) Evaluation de la vitesse de séchage instantanée

- On mesure également pour certains matériaux obtenus la vitesse de
- 15 séchage instantanée de l'encre une fois imprimée sur lesdits matériaux.

- Pour cela, on imprime sur certains des matériaux obtenus une mire formée de bandes de 10 cm de long des quatre couleurs cyan, magenta, jaune et noir. Juste à la fin de l'impression, on dépose une feuille de papier ordinaire sur la mire fraîchement imprimée et l'on applique une pression au moyen d'un rouleau
- 20 lisse en laiton. La feuille de papier ordinaire est ensuite décollée et on mesure l'intensité de l'image transférée de la mire sur ladite feuille. Plus l'image transférée est intense, moins la vitesse de séchage instantanée de l'encre est rapide.

On définit le pourcentage d'encre sèche instantanément par l'équation suivante:

25

$$\%Sec = \left( 1 - \frac{1 - 10^{-D_{mes}}}{1 - 10^{-D_{ref}}} \right) \times 100$$

où  $D_{mes}$  est la densité optique mesurée sur l'image de la mire transférée moins  $D_{min}$  (densité du matériau obtenu non imprimé)

$D_{ref}$  est la densité optique mesurée sur une mire imprimée sur la feuille de papier ordinaire moins  $D_{min}$ .

Les densités optiques sont mesurées au moyen du densitomètre Gretag Macbeth Spectrolino.

L'évolution du pourcentage d'encre sèche instantanément est liée à la vitesse de séchage instantanée de l'encre. Plus le pourcentage %Sec est élevé, meilleure est la vitesse de séchage instantanée de l'encre.

### 5) Résultats

La figure 1 représente le pourcentage de perte de densité observé pour la densité maximale pour les quatre couleurs de la mire au bout de trois semaines pour les exemples 1 à 5 avec impression par l'imprimante Kodak® PPM200. Les lettres C, M, Y et K représentent respectivement les couleurs cyan, magenta, jaune et noire.

La figure 2 représente le pourcentage de perte de densité observé pour la densité maximale pour les quatre couleurs de la mire au bout de trois semaines pour les exemples 1 à 5 avec impression par l'imprimante Epson® 890.

La figure 3 représente le pourcentage d'encre sèche instantanément %Sec pour les couleurs cyan, magenta et noire pour les exemples 1 à 5 avec impression par imprimante Epson® 890.

La figure 4 représente le pourcentage de perte de densité observé pour la densité maximale pour les quatre couleurs de la mire au bout de quatre semaines pour les exemples 6 à 10 avec impression par l'imprimante Kodak® PPM200.

La figure 5 représente le pourcentage de perte de densité observé pour la densité maximale pour les quatre couleurs de la mire au bout de quatre semaines pour les exemples 6 à 10 avec impression par l'imprimante Epson® 670.

Ces figures 1 à 5 montrent que l'utilisation de polystyrène sulfonate (Versa TL® 502 ou Versa TL® 73) dans un matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre comprenant une couche réceptrice d'encre comprenant comme agent receveur inorganique de la silice colloïdale Ludox™ PGE permet d'augmenter considérablement la stabilité des colorants à l'ozone, même lorsque l'on utilise très peu de polystyrène sulfonate.

De plus, la figure 3 montre que le pourcentage d'encre sèche instantanément est également considérablement augmenté. L'utilisation de polystyrène sulfonate n'a donc pas dégradé la vitesse de séchage instantanée de l'encre mais a permis, bien au contraire, de l'améliorer par rapport au matériau ne  
5 contenant pas de polystyrène sulfonate.

La figure 6 représente le pourcentage de perte de densité observé pour la densité maximale pour les quatre couleurs de la mire au bout de cinq semaines pour les exemples 11 à 15 avec impression par l'imprimante Kodak®  
PPM200.

10 La figure 7 représente le pourcentage de perte de densité observé pour la densité maximale pour les quatre couleurs de la mire au bout de cinq semaines pour les exemples 11 à 15 avec impression par l'imprimante Epson® 670.

La figure 8 représente le pourcentage de perte de densité observé  
15 pour la densité maximale pour les quatre couleurs de la mire au bout de trois semaines pour les exemples 16 à 20 avec impression par l'imprimante Kodak® PPM200.

La figure 9 représente le pourcentage de perte de densité observé pour la densité maximale pour les quatre couleurs de la mire au bout de trois  
20 semaines pour les exemples 16 à 20 avec impression par l'imprimante Epson® 890.

La figure 10 représente le pourcentage d'encre sèche instantanément %Sec pour les couleurs cyan, magenta et noire pour les exemples 16 à 20 avec impression par imprimante Epson® 890.

25 Ces figures 6 à 10 montrent que l'utilisation de polystyrène sulfonate (Versa TL® 502 ou Versa TL® 73) dans un matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre comprenant une couche réceptrice d'encre comprenant comme agent receveur inorganique de la silice colloïdale Nalco® 2329 permet d'augmenter considérablement la stabilité des  
30 colorants à l'ozone, en particulier lorsque l'on utilise 1 à 3% de polystyrène sulfonate.



De plus, la figure 10 montre que le pourcentage d'encre sèche instantanément est également considérablement augmenté lorsque l'on utilise entre 1 à 3% de polystyrène sulfonate. L'utilisation de polystyrène sulfonate n'a donc pas dégradé la vitesse de séchage instantanée de l'encre mais a permis, bien au contraire, de l'améliorer par rapport au matériau ne contenant pas de polystyrène sulfonate.

La figure 11 représente le pourcentage de perte de densité observé pour la densité maximale pour les quatre couleurs de la mire au bout de trois semaines pour les exemples 21 à 24 avec impression par l'imprimante Kodak® PPM200.

La figure 12 représente le pourcentage de perte de densité observé pour la densité maximale pour les quatre couleurs de la mire au bout de trois semaines pour les exemples 21 à 24 avec impression par l'imprimante Epson® 890.

La figure 13 représente le pourcentage de perte de densité observé pour la densité maximale pour les quatre couleurs de la mire au bout de trois semaines pour les exemples 25 à 29 avec impression par l'imprimante Kodak® PPM200.

La figure 14 représente le pourcentage de perte de densité observé pour la densité maximale pour les quatre couleurs de la mire au bout de trois semaines pour les exemples 25 à 29 avec impression par l'imprimante Epson® 890.

Ces figures 11 à 14 montrent que l'utilisation de polystyrène sulfonate (Versa TL® 502 ou Versa TL® 73) dans un matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre comprenant une couche réceptrice d'encre comprenant comme agent receveur inorganique de l'alumine calcinée permet d'augmenter la stabilité des colorants à l'ozone, en particulier lorsque l'on utilise entre 1 et 3% de polystyrène sulfonate.

# REVENDECATIONS

- 1 - Utilisation d'au moins un polystyrène sulfonique ou d'un de ses sels sulfonate dans un matériau destiné à la formation d'images par impression par jet d'encre, ledit matériau comprenant un support et au moins une couche  
5 réceptrice d'encre comprenant au moins un liant hydrosoluble et des charges inorganiques, pour améliorer la stabilité à l'ozone dudit matériau.
- 2 - Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polystyrène sulfonate est choisi parmi le groupe comprenant le polystyrène sulfonate de  
10 sodium et le polystyrène sulfonate de lithium
- 3 - Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité de polystyrène sulfonique ou de polystyrène sulfonate à l'état sec est comprise entre 0,1 % et 10% en poids par rapport au poids total  
15 de la couche réceptrice humide.
- 4 - Utilisation selon la revendication 3, caractérisée en ce que la quantité de polystyrène sulfonique ou de polystyrène sulfonate à l'état sec est comprise entre 1 et 3% en poids par rapport au poids total de la couche réceptrice  
20 humide.
- 5 - Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que les charges inorganiques sont à base d'oxyde métallique ou d'hydroxyde métallique.
- 25 6 - Utilisation selon la revendication 5, caractérisée en ce que les charges inorganiques sont à base d'alumine, de silice, de titane, de zirconium, ou de leurs mélanges.
- 7 - Utilisation selon la revendication 6, caractérisée en ce que les charges  
30 inorganiques sont choisies parmi le groupe comprenant les boehmites, les alumines calcinées, les silices colloïdales, les silices calcinées, les silicates de

calcium, les silicates de magnésium, les zéolites, le kaolin, la bentonite, le dioxyde de silicium, et le dioxyde de titane.

8 - Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que les charges  
5 inorganiques sont à base de carbonates de calcium, ou de carbonates de baryum.

9 - Utilisation selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant hydrosoluble  
est la gélatine ou l'alcool polyvinylique.

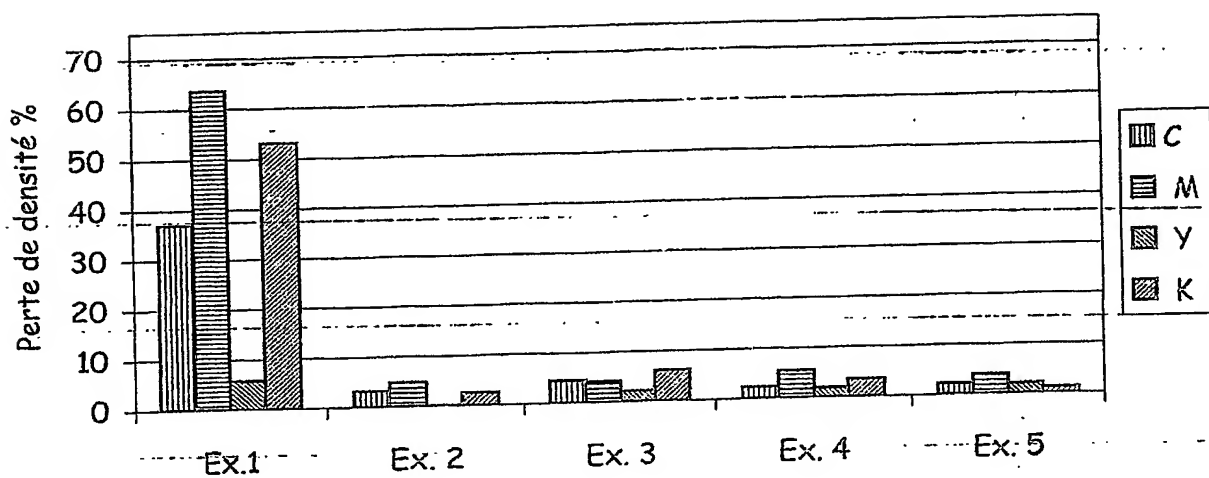


FIG. 1

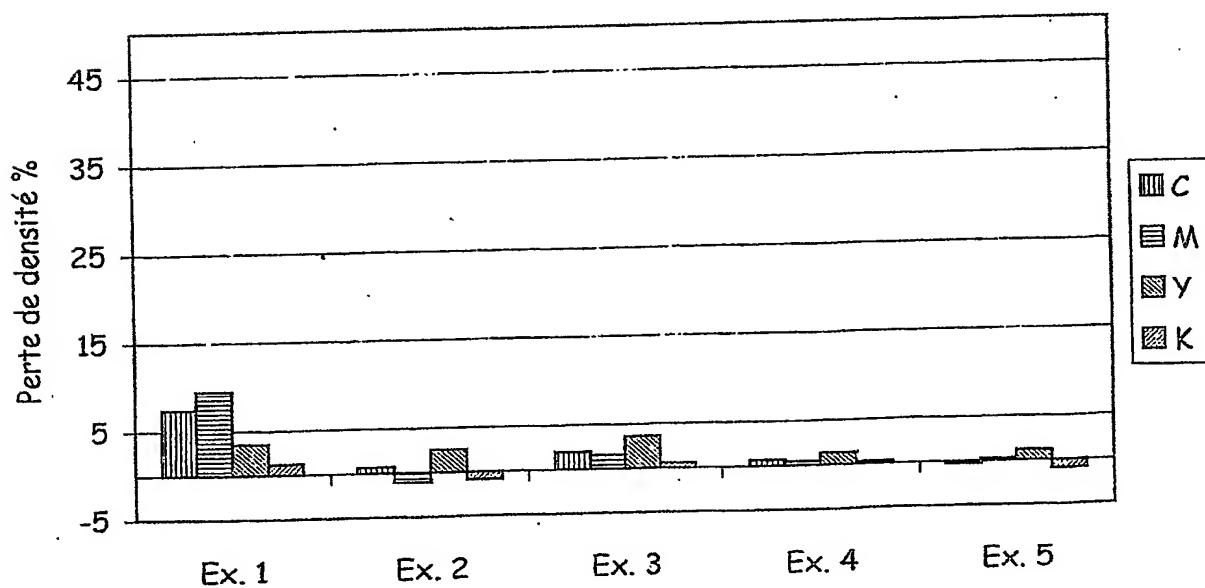


FIG. 2

2/9

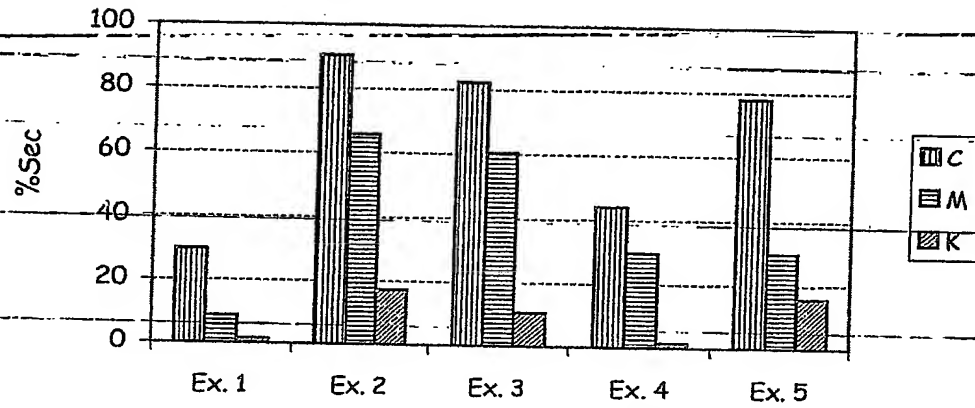


FIG. 3

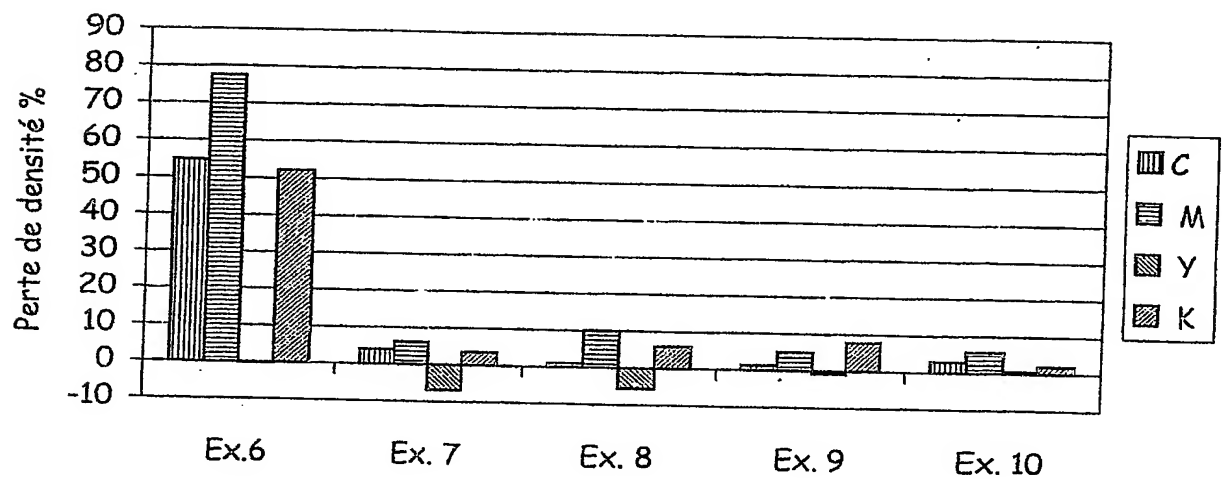


FIG. 4

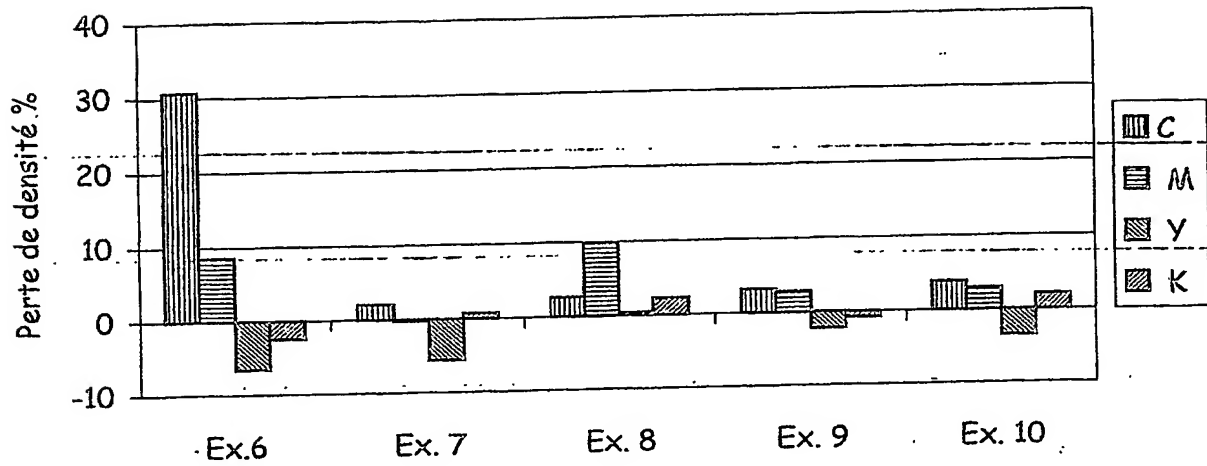


FIG. 5

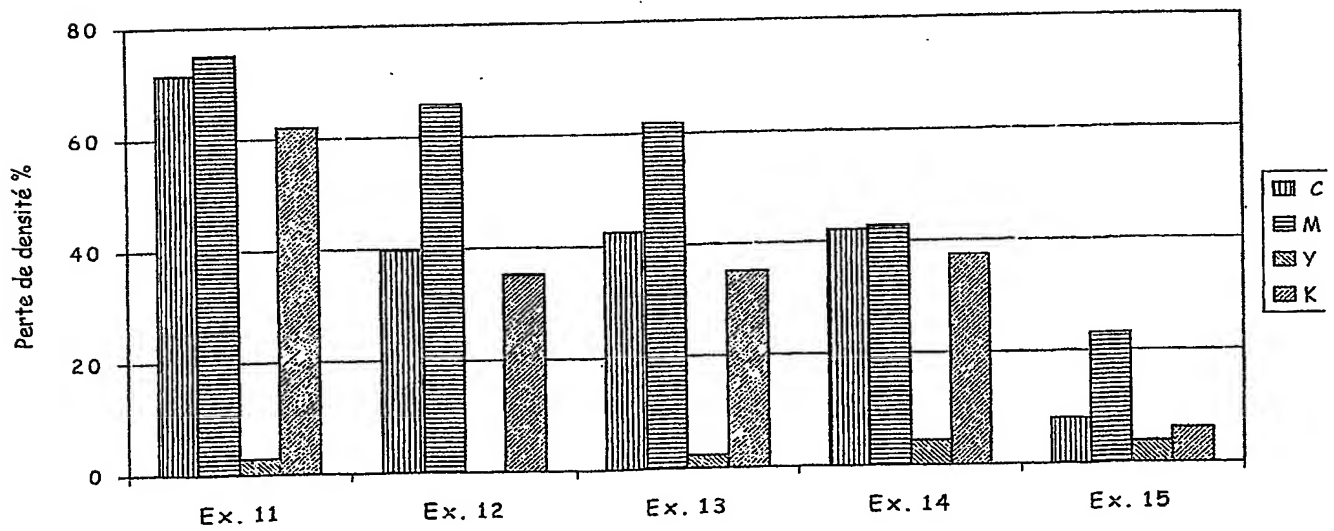


FIG. 6

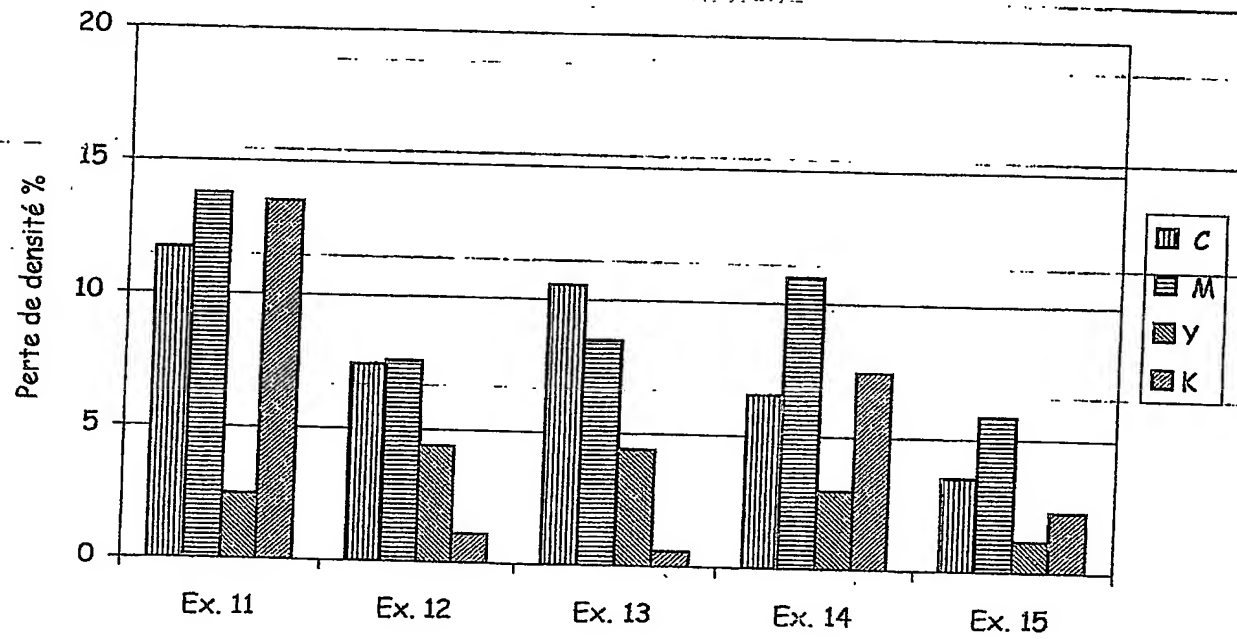


FIG. 7

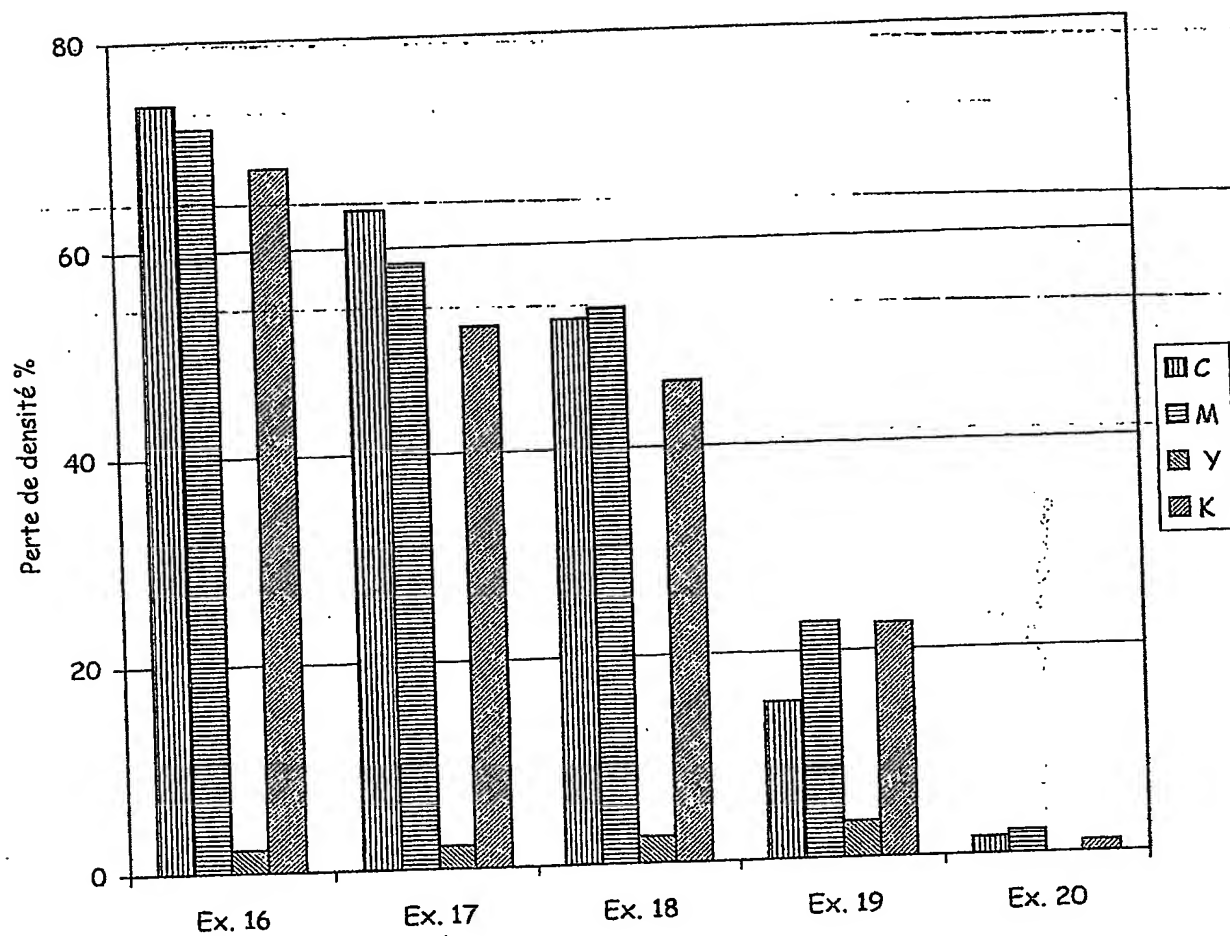


FIG. 8



6/9

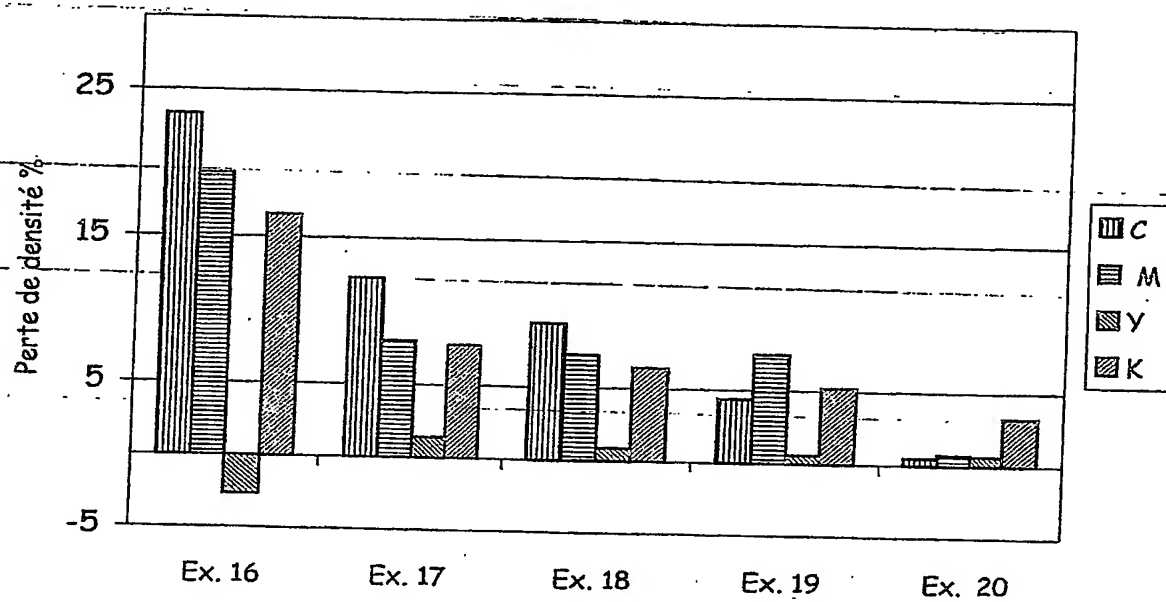


FIG. 9

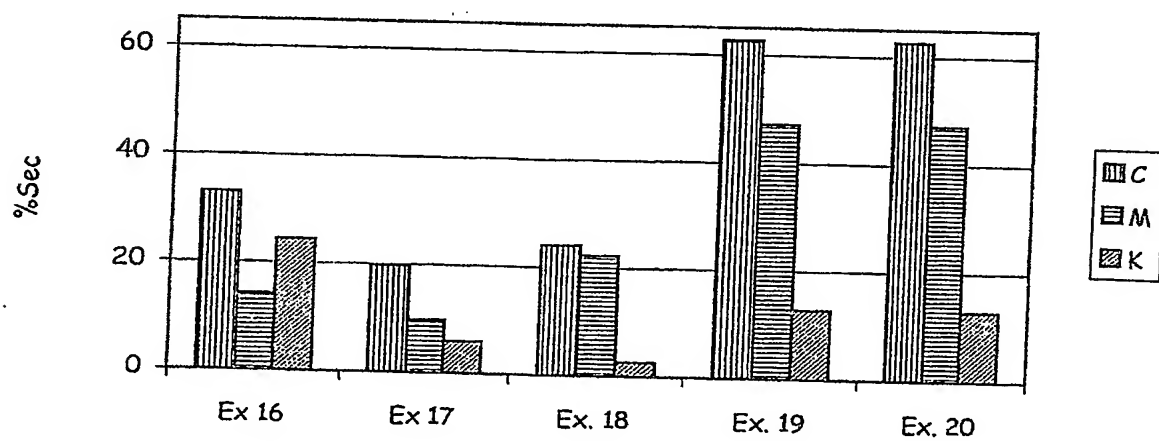


FIG 10

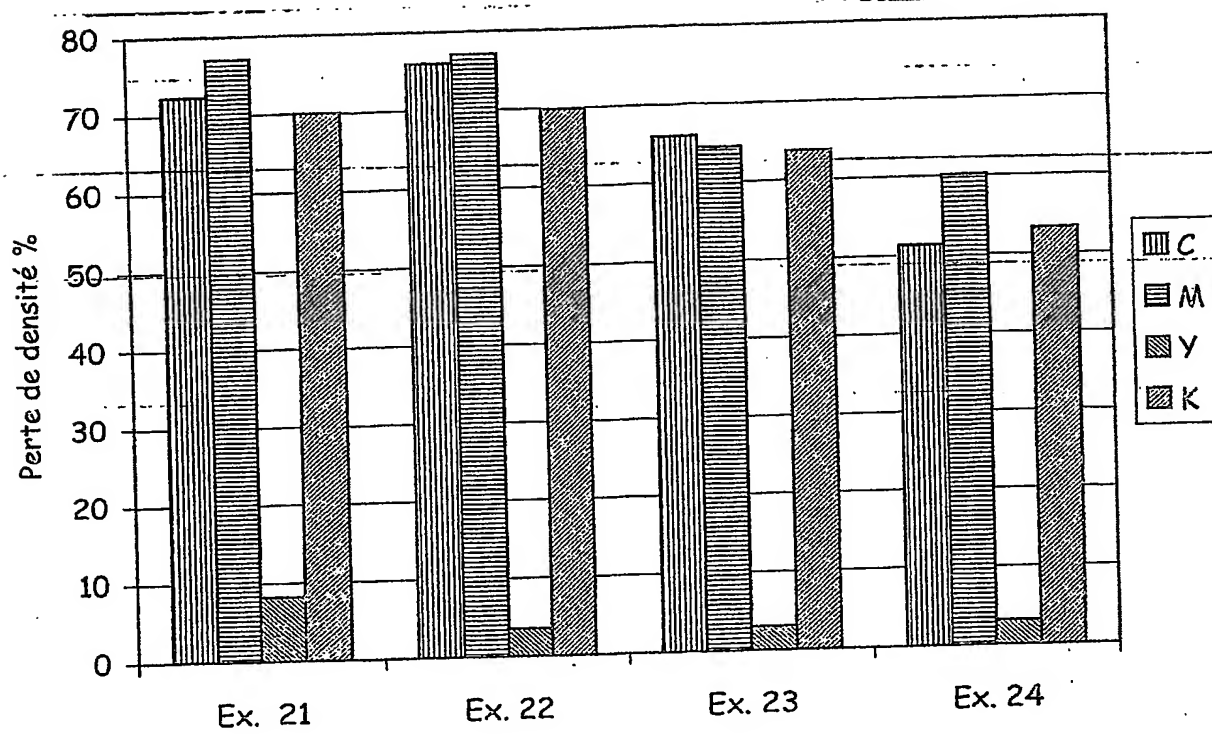


FIG. 11

8/9

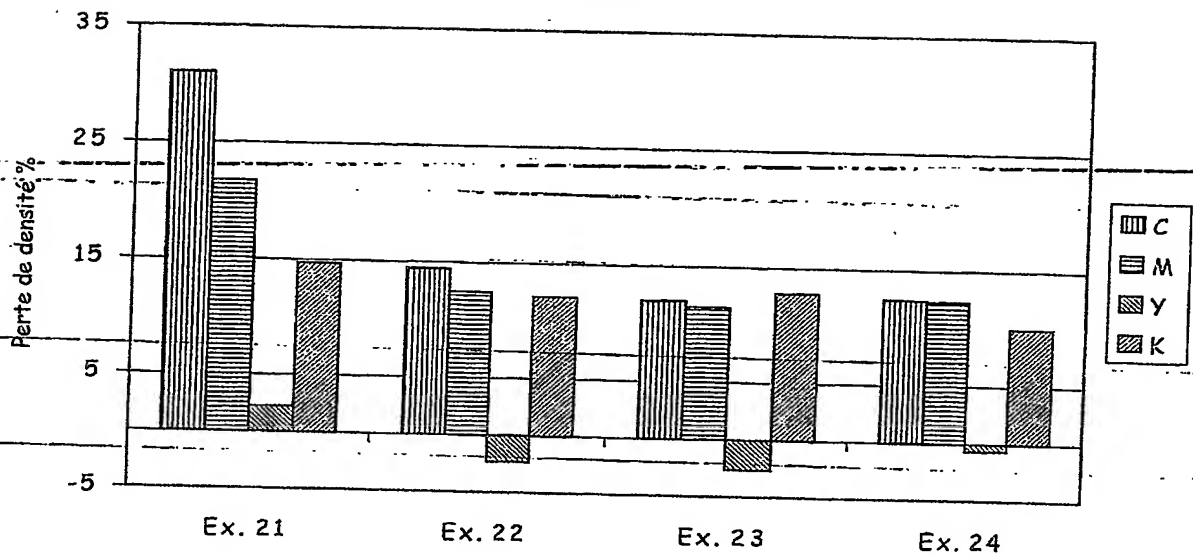


FIG. 12

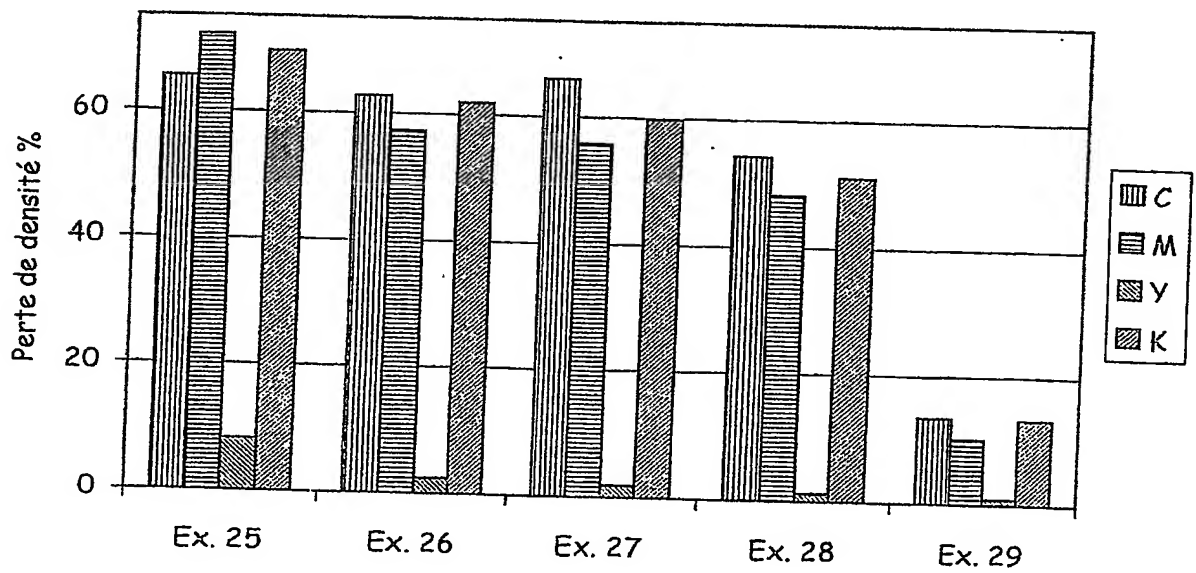


FIG. 13

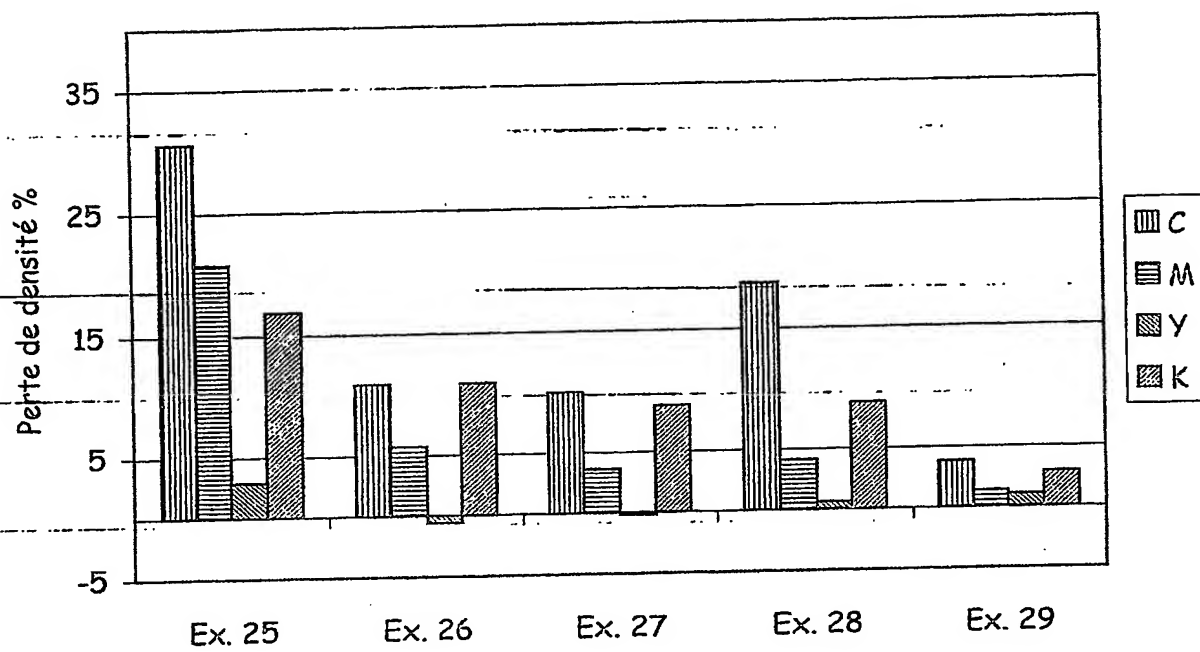


FIG. 14



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

  
N° 11235\*03

## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 0 W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)

86289

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

03.06.88

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

PROCÉDE POUR AMÉLIORER LA STABILITÉ À L'OZONE D'UN MATÉRIAU DESTINÉ À LA FORMATION D'IMAGES PAR IMPRESSION PAR JET D'ENCRE

LE(S) DEMANDEUR(S) :

EASTMAN KODAK COMPANY

DESIGNÉ(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

<input checked="" type="checkbox"/>	Nom	THOMAS	
	Prénoms	Françoise, Marie	
	Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle
		Code postal et ville	17 111 012 CHALON-SUR-SAONE Cédex
	Société d'appartenance (facultatif)	KODAK INDUSTRIE	
<input type="checkbox"/>	Nom		
	Prénoms		
	Adresse	Rue	
		Code postal et ville	[ ] [ ] [ ] [ ] [ ]
	Société d'appartenance (facultatif)		
<input type="checkbox"/>	Nom		
	Prénoms		
	Adresse	Rue	
		Code postal et ville	[ ] [ ] [ ] [ ] [ ]
	Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)

DU (DES) DEMANDEUR(S)

OU DU MANDATAIRE

(Nom et qualité du signataire)

Chalon, le 17 avril 2003

Anne-Claire HONORE - Mandataire

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**